

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 novembre 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/102548 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**B21B 45/06**, C21D 9/52, 1/74

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000556

(22) Date de dépôt international : 9 mars 2005 (09.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0403106 25 mars 2004 (25.03.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **UGINE  
& ALZ FRANCE** [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La  
Défense 7, 11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DESSIS,  
Arnaud** [FR/FR]; 222, chemin du Pont, F-73400 Ugine  
(FR). **GIRAUD, Henri** [FR/FR]; 35, route de Chassy,  
F-71130 Gueugnon (FR). **DHONDT, Caroline** [FR/FR];  
731, rue de la Place, F-62350 Mont Bernanchon (FR).

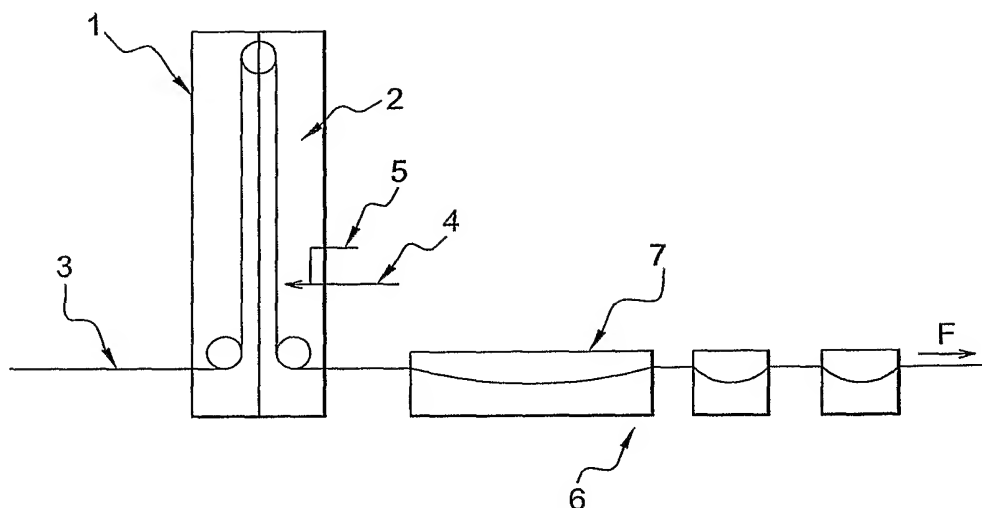
(74) Mandataire : **PLAISANT, Sophie**; Usinor DIR PI, Im-  
meuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Défense  
Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MAT-SURFACED AUSTENITIC STAINLESS STEEL STRAPS

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE BANDES EN ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE D'ASPECT DE SUR-  
FACE MAT



(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously producing a mat-surfaced austenitic stainless steel strap consisting in heat-treating an austenitic stainless steel strap in a bright annealing furnace, inside of which a neutral or reducing sweep gas whose dew-point temperature is greater than 15 °C flows and, afterwards in pickling said strap with the aid of a suitable pickling acid solution.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de fabrication en continu d'une bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface mat, consistant à faire subir un traitement thermique à une bande en acier inoxydable austénitique dans un four de recuit brillant à l'intérieur duquel circule un gaz de balayage neutre ou réducteur, présentant un point de rosée supérieur à -15°C, puis à décaper la bande à l'aide d'une solution de décapage acide adaptée.

WO 2005/102548 A1



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

5           La présente invention concerne un procédé de fabrication en continu d'une bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface mat, de type recuit-décapé.

          Selon le type de traitement thermique final que l'on fait subir à une bande en acier inoxydable austénitique, on confère à la bande en acier  
10 inoxydable austénitique soit un aspect de surface brillant, soit un aspect de surface mat, selon l'application à laquelle on destine la bande. Dans le cadre de la présente invention, on entend par aspect de surface brillant, une surface présentant une brillance supérieure à 40 et une rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  inférieure à  $0,08 \mu\text{m}$ , et par aspect de surface mat, une  
15 surface présentant une brillance inférieure à 30 et une rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  supérieure à  $0,12 \mu\text{m}$ . Selon l'invention, la brillance correspond à la mesure de la réflectivité de la surface et est mesurée selon un angle de  $60^\circ$ .

          Pour obtenir un aspect de surface brillant, les bandes en acier  
20 inoxydable austénitique subissent un traitement thermique dans un four de recuit brillant dans lequel règne une atmosphère réductrice. A cet effet, les bandes défilent dans le four constitué d'une enceinte complètement isolée de l'atmosphère extérieure, comprenant trois zones, une première zone de chauffage, une deuxième zone de maintien en température, et une troisième  
25 zone de refroidissement, dans lesquelles circule un gaz neutre ou réducteur. Ce gaz peut être choisi par exemple parmi l'argon, l'hydrogène, l'azote ou un mélange d'hydrogène et d'azote, et présente un point de rosée compris entre  $-65$  et  $-45^\circ\text{C}$ . Après avoir été laminées à froid, les bandes sont chauffées dans la première zone du four à une température comprise entre  $1050$  et  $1150^\circ\text{C}$ .  
30 Puis, elles sont maintenues à cette température dans la deuxième zone du four pendant une durée suffisante pour permettre la recristallisation de l'acier. Enfin, elles sont refroidies dans la troisième zone du four jusqu'à une température de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$  pour éviter toute ré-oxydation de la surface de la bande avec l'oxygène de l'air lorsque la bande quitte l'enceinte du four.

Pour obtenir une bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface de type recuit-décapé, c'est à dire un aspect de surface mat, on procède comme suit. Les bandes préalablement laminées à froid subissent un recuit continu à une température de l'ordre de 1100°C, pendant environ 1  
5 min, dans un four dont l'atmosphère est oxydante. Les bandes recuites subissent ensuite un refroidissement à l'air et/ou un refroidissement forcé par aspersion d'eau en dehors du four. Enfin, elles sont soumises à un décapage dans plusieurs bacs de décapage contenant des solutions capables d'ôter la couche d'oxyde qui s'est formée à la surface de la bande lors du recuit.

10 Du fait de la spécialisation des installations de recuit brillant et de recuit-décapé, il n'est pas toujours possible de répondre immédiatement à une demande de la clientèle pour des bandes en acier inoxydable austénitique présentant un aspect mat. Par conséquent, il peut ponctuellement exister une surcapacité de production de bandes en acier inoxydable austénitique en  
15 recuit brillant.

La présente invention a donc pour but de mettre à disposition un procédé permettant de conférer un aspect de surface mat, de type recuit-décapé, à une bande en acier inoxydable austénitique ayant subi un traitement thermique dans un four de recuit brillant.

20 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication en continu d'une bande en acier inoxydable austénitique présentant un aspect de surface mat, de type recuit-décapé, comprenant les étapes consistant à :

- 25 – faire subir un traitement thermique à une bande d'acier laminée à froid dans un four de recuit brillant à l'intérieur duquel circule un gaz de balayage choisi parmi les gaz neutres ou réducteurs, présentant un point de rosée supérieur à -15 °C, ledit gaz de balayage comprenant éventuellement moins de 1 % en volume d'oxygène ou moins de 1 % en volume d'air, ledit traitement thermique comprenant  
30 une phase de chauffage à une vitesse de chauffage V1, une phase de maintien à une température T et pendant un temps de maintien M, suivi d'une phase de refroidissement à une vitesse de refroidissement V2, pour obtenir une bande couverte d'une couche d'oxyde, et

- à décaper la bande ayant subi le traitement thermique, à l'aide d'une solution de décapage acide adaptée pour éliminer complètement ladite couche d'oxyde en fonction de son épaisseur et sa nature.

5 Avant de parvenir au procédé selon l'invention, les inventeurs ont eu l'idée de décaper les bandes en acier inoxydable austénitiques ayant subi un recuit brillant de manière à leur conférer un aspect de surface mat, de type recuit-décapé. Cependant, les inventeurs se sont rendu compte qu'en procédant ainsi, il n'était pas possible d'obtenir un aspect de surface  
10 visuellement satisfaisant.

Les inventeurs ont ainsi mis en évidence que seule l'application des conditions conformes à l'invention, à savoir le maintien dans l'enceinte du four de recuit brillant d'un point de rosée supérieur à  $-15^{\circ}\text{C}$  pour former à la surface de la bande une couche d'oxyde, suivi d'un décapage dans une  
15 solution de décapage appropriée permet de conférer à la bande un aspect de surface mat de type recuit-décapé.

Le procédé selon l'invention peut également présenter les caractéristiques suivantes :

- le point de rosée du gaz de balayage est compris entre  $-10$  et  $30^{\circ}\text{C}$ ,  
20 et de préférence entre  $-5$  et  $10^{\circ}\text{C}$ ,
- le gaz de balayage est choisi parmi l'argon, l'hydrogène, l'azote et leurs mélanges,
- le traitement thermique de la bande est réalisé à une vitesse  $V1$  supérieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$ , une température  $T$  comprise entre  $1050$  et  
25  $1150^{\circ}\text{C}$ , un temps de maintien  $M$  compris entre  $1$  s et  $120$  s, et un refroidissement de ladite bande à une vitesse  $V2$  supérieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$  jusqu'à une température inférieure ou égale à  $200^{\circ}\text{C}$ ,
- le traitement thermique est réalisé à l'aide d'un dispositif à résistance, et de préférence à l'aide d'un dispositif à induction,
- 30 – la solution de décapage est choisie parmi les solutions aqueuses comprenant de l'acide nitrique, de l'acide fluorhydrique et/ou de l'acide sulfurique, et de préférence parmi les solutions aqueuses comprenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique, et les solutions

aqueuses comprenant de l'acide fluorhydrique et des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ ,

- la solution de décapage est une solution aqueuse comprenant 10 à 80 g/l d'acide fluorhydrique, de préférence 30 à 50 g/l, et 60 à 140 g/l d'acide nitrique, de préférence 80 à 120 g/l,
- la solution de décapage est une solution aqueuse comprenant 5 à 100 g/l d'acide fluorhydrique, de préférence 30 à 80 g/l, et 1 à 150 g/l d'ions ferriques, de préférence 30 à 50 g/l,
- la bande est soit aspergée par la solution de décapage, soit plongée dans un bain de décapage contenant ladite solution de décapage,
- la température de la solution de décapage est comprise entre 20 et 100°C, de préférence entre 50 et 80°C,
- le temps de contact de la bande avec la solution de décapage est compris entre 10 s et 2 min.

Les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux au cours de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence à la figure 1 annexée représentant une vue schématique d'une installation pouvant convenir à la mise en œuvre de l'invention.

Cette installation comprend un four de recuit brillant 1, comportant une enceinte étanche 2 au travers de laquelle défile une bande 3 d'acier inoxydable austénitique, des moyens d'introduction 4 d'un gaz de balayage dans l'enceinte étanche 2, et des moyens de régulation 5 du point de rosée du gaz de balayage. Successivement au four de recuit brillant 1, l'installation comporte une installation de décapage 6 qui comprend au moins un bac de décapage 7 résistant aux acides, et contenant une solution de décapage.

L'enceinte étanche 2 comporte, dans le sens de défilement de la bande 3 représenté par la flèche F, trois zones successives, une première zone de chauffage, une deuxième zone de maintien en température et une troisième zone de refroidissement. La première zone de chauffage est équipée de moyens de chauffage puissants (non représentés) aptes à chauffer rapidement la bande 3 à une vitesse de chauffage  $V_1$ , jusqu'à une température  $T_1$ . La bande 3 est maintenue à cette température  $T_1$  dans la

deuxième zone, pendant un temps de maintien M, puis est refroidie à une vitesse V2 jusqu'à une température T2, dans la troisième zone.

Selon l'invention, pour conférer un aspect de surface mat à une bande 3 en acier inoxydable austénitique, il convient de réaliser un traitement thermique de la bande 3 dans l'enceinte 2 du four 1, à l'intérieur de laquelle circule un gaz de balayage présentant un point de rosée supérieur à  $-15^{\circ}\text{C}$ , pour obtenir une bande 3 couverte d'une couche d'oxyde, puis de décaper la bande 3 traitée thermiquement à l'aide d'une solution de décapage acide. La solution de décapage acide est adaptée pour éliminer complètement ladite couche d'oxyde en fonction de son épaisseur et sa nature.

Typiquement la solution de décapage acide présentera un pH compris entre 0 et 4.

On entend par gaz présentant un point de rosée supérieur à  $-15^{\circ}\text{C}$ , un gaz dont le taux d'hygrométrie est supérieur à 2000 ppm d'eau.

Le gaz de balayage est choisi parmi les gaz neutres ou réducteurs comme par exemple l'argon, l'hydrogène, l'azote et leurs mélanges, et peut en outre comprendre moins de 1 % en volume d'oxygène ou moins de 1 % en volume d'air.

A cet effet, on fait subir à la bande 3 un traitement thermique consistant en un recuit de recristallisation réalisé à une vitesse V1 supérieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$ , une température T1 comprise entre 1050 et  $1150^{\circ}\text{C}$  et un temps de maintien compris entre 1 s et 120 s, suivi d'un refroidissement forcé à une vitesse V2 supérieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$  jusqu'à une température T2 inférieure ou égale à  $200^{\circ}\text{C}$ .

En traitant la bande 3 dans les conditions conformes à l'invention, à savoir avec un point de rosée supérieur à  $-15^{\circ}\text{C}$ , le gaz de balayage circulant dans l'enceinte 2 est suffisamment oxydant pour qu'il se forme une mince couche d'oxyde à la surface de la bande 3. Cette mince couche d'oxyde, dont la nature et l'épaisseur varient en fonction de l'atmosphère régnant dans l'enceinte 2, est apte à être décapée à l'aide de la solution de décapage acide présentant un pH compris entre 0 et 4.

Pour modifier le pouvoir oxydant du gaz de balayage, on modifie la quantité d'eau présente dans le gaz de balayage.

De préférence, le point de rosée est supérieur à  $-10^{\circ}\text{C}$  de manière à former une couche d'oxyde d'épaisseur suffisante, mais inférieure à  $30^{\circ}\text{C}$  de manière à limiter l'épaisseur de la couche d'oxyde. En limitant l'épaisseur de la couche d'oxyde, on limite la quantité de métal consommé par l'oxydation mais  
5 aussi la quantité de solution acide nécessaire à un décapage correct de la surface de la bande 3, et on évite ainsi que le retraitement des effluents soit trop important.

Avantageusement, le point de rosée est compris entre  $-5$  et  $10^{\circ}\text{C}$ .

L'ajout de moins de 1 % en volume d'oxygène ou d'air dans le gaz de  
10 balayage permet également de modifier le pouvoir oxydant du gaz de balayage. Toutefois au-delà de 1 % en volume, le gaz de balayage est trop oxydant et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface de la bande sera trop importante. En outre, au-delà de cette valeur, les risques d'explosion dans l'enceinte 2 deviennent importants.

15 Le recuit de recristallisation de la bande 3 est effectué soit à l'aide d'un dispositif à résistance, soit de préférence d'un dispositif à induction.

En effet, le chauffage par induction de la bande 3 est avantageux pour les raisons suivantes. D'une part, le temps de traitement de la bande 3 est très réduit par rapport au temps de traitement avec un chauffage par résistance.  
20 D'autre part l'enceinte 2 d'un four de traitement par chauffage à induction est beaucoup moins volumineuse que l'enceinte 2 d'un four de traitement par chauffage par résistance, et cela permet de modifier l'atmosphère régnant dans cette enceinte 2 dans des temps beaucoup plus courts, conformes aux exigences industrielles.

25 Le refroidissement forcé de la bande 3 s'effectue par injection de gaz dont la température est comprise entre la température ambiante et  $40^{\circ}\text{C}$ . Il s'agit du gaz contenu dans l'enceinte 2 du four 1 qui est refroidi par des moyens de refroidissement non représentés, et qui est ensuite réinjecté dans la zone de refroidissement de l'enceinte 2.

30 Pour conférer un aspect de surface mat à la bande 3 traitée selon l'invention dans un four de recuit brillant, on la décape à l'aide d'une solution de décapage acide adaptée pour que l'élimination de l'oxyde formé sur la bande 3 soit complète. La solution de décapage acide est adaptée à la nature



et à l'épaisseur de l'oxyde formé lors du traitement thermique. Généralement la solution de décapage acide présente un pH compris entre 0 et 4.

La solution de décapage est choisie parmi les solutions aqueuses comprenant de l'acide nitrique, de l'acide fluorhydrique et/ou de l'acide sulfurique.

Les solutions de décapage préférées sont les solutions aqueuses comprenant de l'acide nitrique, les solutions aqueuses comprenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique, et les solutions aqueuses comprenant de l'acide fluorhydrique et des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ .

La solution de décapage peut être une solution aqueuse comprenant 5 à 100 g/l d'acide fluorhydrique, de préférence 30 à 80 g/l, et 1 à 150 g/l d'ions ferriques, de préférence 30 à 50 g/l.

En dessous de 5 g/l d'acide fluorhydrique et en dessous de 1 g/l d'ions ferriques, le décapage et plus particulièrement l'attaque des joints de grains de la surface d'acier par la solution sont insuffisants, et l'aspect de surface mat n'est pas obtenu. Cependant, lorsque la concentration en acide fluorhydrique est supérieure à 100 g/l et la concentration en ions ferriques est supérieure à 150 g/l, le décapage sera au contraire trop important avec pour conséquence un enlèvement excessif d'acier en surface de la bande 3, et une quantité plus importante de solution usée à traiter.

Les inventeurs ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus en utilisant en tant que solution de décapage, une solution aqueuse comprenant 10 à 80 g/l d'acide fluorhydrique, de préférence 30 à 50 g/l, et 60 à 140 g/l d'acide nitrique, de préférence 80 à 120 g/l.

En dessous de 10 g/l d'acide fluorhydrique et en dessous de 60 g/l d'acide nitrique, le décapage et plus particulièrement l'attaque des joints de grains de la surface d'acier par la solution sont insuffisants, et l'aspect de surface mat n'est pas obtenu. Cependant, lorsque la concentration en acide fluorhydrique est supérieure à 80 g/l et la concentration en acide nitrique est supérieure à 140 g/l, le décapage sera au contraire trop important avec pour conséquence un enlèvement excessif d'acier en surface de la bande 3, et une quantité plus importante de solution usée à retraiter.

Pour décaper la bande 3, on la plonge dans un bain de décapage contenant la solution de décapage ou alors on l'asperge par la solution de décapage, en faisant en sorte que le temps de contact de la solution de décapage avec la bande 3 soit compris entre 10 s et 2 min.

5 Si le temps de contact de la solution de décapage avec la bande 3 est inférieur à 10 s, l'attaque aux joints de grains est insuffisante et l'aspect mat ne sera pas obtenu. Mais si le temps de contact de la solution de décapage avec la bande 3 est supérieur à 2 min, le décapage est si important qu'il risque de trop dissoudre la bande 3 d'acier.

10 La température de la solution de décapage est comprise entre 20 et 100°C, et de préférence entre 50 et 80°C. En effet, une température de la solution de décapage inférieure à 20°C exige des temps de traitements de la bande 3 qui ne sont pas conformes aux exigences industrielles, c'est à dire environ supérieur à 2 min. Cependant, une température trop importante, c'est  
15 à dire supérieure à 100°C, favorise l'évaporation de la solution et pose en outre des problèmes de sécurité.

Pour décaper efficacement la bande 3, on peut également la plonger dans un bain de décapage électrolytique contenant une solution comprenant de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique. A cet effet, il importe que la densité  
20 de courant appliquée soit supérieure à 5 A/dm<sup>2</sup>, et de préférence inférieure à 30 A/dm<sup>2</sup>. En effet, lorsque la densité de courant est inférieure à 5 A/dm<sup>2</sup>, le décapage de la surface d'acier par la solution est insuffisant, et l'aspect de surface mat n'est pas obtenu. Cependant, lorsque la densité de courant est supérieure à 30 A/dm<sup>2</sup>, le décapage n'est pas réalisé de façon économique.

25

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 2 est une photographie de la surface d'une bande en acier inoxydable austénitique ayant subi un recuit brillant conventionnel,
- 30 – la figure 3 est une photographie de la surface d'une bande en acier inoxydable austénitique ayant subi un traitement de type recuit-décapé conventionnel,

- les figures 4 et 5 sont des photographies de bandes en acier inoxydable austénitique ayant subi un traitement thermique conforme à l'invention, avec un point de rosée de  $-5^{\circ}\text{C}$ , et un décapage successif conforme à l'invention respectivement avec soit une solution aqueuse d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique (bain A), soit une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et de fer ferrique (bain B).

On a réalisé tous les essais en utilisant des bandes d'épaisseur 0,5 mm, fabriquées à partir d'un acier inoxydable austénitique de nuance AISI 304.

1- Comparaison des aspects de surface obtenus lors d'un recuit brillant conventionnel et d'un recuit décapé conventionnel

Dans un premier temps, on a caractérisé une de ces bandes présentant un aspect de surface de type recuit brillant conventionnel, et une autre de ces bandes présentant un aspect de surface de type recuit décapé conventionnel, c'est à dire un aspect de surface mat, de manière à avoir une référence de surface.

A cet effet, pour obtenir un aspect de surface de type recuit brillant conventionnel, on fait subir à la bande considérée, préalablement laminée à froid, un traitement thermique dans l'enceinte d'un four de recuit brillant à l'intérieur de laquelle circule un mélange de 25% en volume d'azote et de 75% en volume d'hydrogène présentant un point de rosée de  $-50^{\circ}\text{C}$ . On chauffe la bande à une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C/s}$ , pour la porter à  $1100^{\circ}\text{C}$ , on la maintient à cette température pendant environ 6 s, puis on la refroidit à une vitesse de  $20^{\circ}\text{C/s}$  jusqu'à l'ambiante.

Pour obtenir un aspect de surface mat en mettant en oeuvre le procédé de recuit-décapé, on chauffe une bande, préalablement laminée à froid, à une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C/s}$ , pour la porter à une température de  $1100^{\circ}\text{C}$  dans un four qui n'est pas isolé de l'atmosphère extérieure. On maintient la bande à cette température pendant environ 5 s, puis on la refroidit à une vitesse de  $20^{\circ}\text{C/s}$  jusqu'à l'ambiante, par une trempe à l'air, puis à l'eau. Enfin, on la décape en la plongeant dans plusieurs bains de décapage électrolytique puis à base d'acide fluorhydrique.

Pour chacune des bandes traitées, on mesure la brillance dans le sens de la longueur notée Br L, la brillance dans le sens transversal notée Br T. La brillance est la mesure de la réflectivité de la surface sous un angle de 60°, ainsi que les différents types de rugosité suivante :

- 5      – rugosité totale Rt : différence de niveau entre la crête la plus élevée et le creux le plus profond,
- rugosité Rp : Rp est la plus grande des hauteurs de saillie du profil de rugosité, et
- 10     – rugosité moyenne arithmétique Ra : moyenne de tous les écarts du profil de rugosité par rapport à la ligne moyenne à l'intérieur d'une longueur de base.

Les résultats des mesures de brillance et de rugosité réalisées sur la bande de type recuit-brillant et sur la bande de recuit recuit-décapé sont rassemblés dans le tableau 1 suivant :

		Recuit brillant	Recuit-décapé
Br L		59	14,6
Br T		56	12,6
Rugosité ( $\mu\text{m}$ )	Rt	1,22	1,78
	Rp	0,26	0,43
	Ra	0,07	0,15

## 2- Décapage chimique de bandes ayant subi un recuit brillant conventionnel

Dans un deuxième temps, pour montrer que le décapage d'une bande de type recuit-brillant ne permet pas de lui conférer l'aspect de surface mat recherché, les inventeurs ont plongé des échantillons prélevés dans des bandes d'acier ayant subi le recuit brillant conventionnel tel que décrit plus haut, dans un des bains de décapage dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Bain A : solution aqueuse comprenant 40 g/l d'acide fluorhydrique et 100 g/l d'acide nitrique, et présentant un pH de 1,
- 25    – Bain A' : solution aqueuse comprenant 40 g/l d'acide fluorhydrique et 150 g/l d'acide nitrique, et présentant un pH de 0,7,

- Bain B : solution aqueuse comprenant 40 g/l d'acide fluorhydrique et 30 g/l d'ions ferriques, présentant un pH de 3,4.

Tous les bains présentent une température constante de 65 °C.

Après décapage des échantillons, on les rince, et on les sèche. On mesure la brillance de la surface de chacun des échantillons, et on rassemble les résultats dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2 : brillance lorsque le point de rosée est de –45 °C

	Bain A	Bain A'	Bain B
Brillance travers Br L	53,5	53	58
Observations de la surface	aspect brillant	aspect brillant	aspect brillant

De ce tableau, il ressort qu'aucune des solutions de décapage étudiées n'est capable de décaper un acier inoxydable austénitique ayant subi un recuit conventionnel dans un four de recuit brillant, pour lui conférer un aspect de surface mat.

### 3- Décapage chimique de bandes ayant subi un traitement thermique selon l'invention

Dans un troisième temps, on a décapé des échantillons prélevés dans des bandes en acier inoxydable austénitique de nuance AISI 340 ayant subi un traitement thermique selon l'invention dans un four de recuit brillant.

A cet effet, on fait subir à une série d'échantillons, un traitement thermique, dans l'enceinte d'un four de recuit brillant à l'intérieur de laquelle circule un mélange comprenant 75 % en volume d'hydrogène et 25 % en volume d'azote, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- vitesse de chauffage V1 : 10 °C/s
- température de maintien T : 1100 °C
- temps de maintien M : 6 s
- vitesse de refroidissement jusqu'à : 20 °C, et dont le point de rosée est soit de –20 °C, soit de –10 °C, soit de –5 °C, soit de +4 °C.

Ensuite, on fait subir à chacun des échantillons de la série un décapage en les plongeant soit dans le bain de décapage A pendant 16 s, soit dans le bain de décapage B pendant 90 s.

Tous les bains présentent une température constante de 65°C.

- 5 Après décapage des échantillons, on les rince et on les sèche, et on mesure pour chacun des échantillons traités la brillance dans le sens de la longueur, la brillance dans le sens transversal, la rugosité totale, la rugosité Rp et la rugosité arithmétique. On a rassemblé l'ensemble des mesures réalisées en fonction des points de rosée du gaz balayant l'enceinte du four lors du
- 10 traitement dans les tableaux suivants :

Tableau 3 : brillance et rugosité lorsque le point de rosée est de - 20°C

	Bain A	Bain B
Br L	3,3	12
Br T	2,7	9
Rt (µm)	3,01	2,01
Rp (µm)	1,21	0,65
Ra (µm)	0,33	0,24
Observations	Aspect de surface proche de celui attendu, mais reste important d'oxyde	Décapage insuffisant

Tableau 4 : brillance et rugosité lorsque le point de rosée est de -10 °C

	Bain A	Bain B
Br L	2,7	13
Br T	2,4	12
Rt (µm)	2,76	1,73
Rp (µm)	1,53	0,63
Ra (µm)	0,29	0,15
Observations	Résultat satisfaisant : bon aspect mat général	Bon aspect mat général

Tableau 5 : brillance et rugosité lorsque le point de rosée est de  $-5^{\circ}\text{C}$ 

	Bain A	Bain B
Br L	2,2	12,2
Br T	1,8	9,7
Rt ( $\mu\text{m}$ )	2,54	1,92
Rp ( $\mu\text{m}$ )	1,19	0,63
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,33	0,23
Observations	Résultat très satisfaisant : surface décapée et aspect mat	Bon aspect mat général

Tableau 6 : brillance et rugosité lorsque le point de rosée est de  $+4^{\circ}\text{C}$ 

	Bain A	Bain B
Br L	2,4	9,0
Br T	2,1	7,6
Rt ( $\mu\text{m}$ )	2,08	1,91
Rp ( $\mu\text{m}$ )	0,62	0,70
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,16	0,18
Observations	Résultat très satisfaisant : surface décapée et aspect mat	Bon aspect mat général

- 5 Des résultats contenus aux points 2 et 3, il ressort clairement qu'un décapage au moyen d'une solution de décapage d'une bande en acier inoxydable austénitique ne permet pas de conférer un aspect de surface mat à la bande ayant subi un traitement thermique dans un four de recuit brillant dans les conditions usuelles. En effet, seule l'application des conditions
- 10 conformes à l'invention, à savoir le maintien dans l'enceinte du four de recuit brillant d'un point de rosée supérieur à  $-15^{\circ}\text{C}$ , suivi d'un décapage dans une solution de décapage présentant un pH compris entre 0 et 4 permet de conférer à la bande un aspect de surface mat de type recuit-décapé.

## REVENDICATIONS

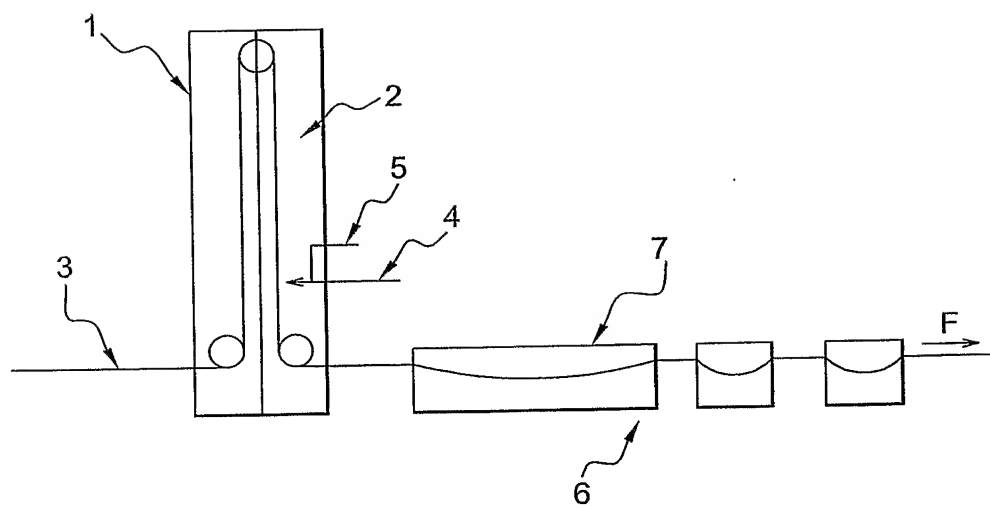
1. Procédé de fabrication en continu d'une bande en acier inoxydable austénitique (3) présentant un aspect de surface mat, de type recuit-décapé, comprenant les étapes consistant à :
  - faire subir un traitement thermique à une bande en acier inoxydable austénitique (3) laminée à froid, dans un four de recuit brillant (1) à l'intérieur duquel circule un gaz de balayage choisi parmi les gaz neutres ou réducteurs, présentant un point de rosée supérieur à  $-15^{\circ}\text{C}$ , ledit gaz de balayage comprenant éventuellement moins de 1 % en volume d'oxygène ou moins de 1 % en volume d'air, ledit traitement thermique comprenant une phase de chauffage à une vitesse de chauffage  $V_1$ , une phase de maintien à une température  $T$  et pendant un temps de maintien  $M$ , suivi d'une phase de refroidissement à une vitesse de refroidissement  $V_2$ , pour obtenir une bande (3) couverte d'une couche d'oxyde, et
  - à décaper la bande (3) ayant subi le traitement thermique, à l'aide d'une solution de décapage acide adaptée pour éliminer complètement ladite couche d'oxyde en fonction de son épaisseur et sa nature.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le point de rosée dudit gaz de balayage est compris entre  $-10$  et  $30^{\circ}\text{C}$ .
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le point de rosée est compris entre  $-5$  et  $10^{\circ}\text{C}$ .
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit gaz de balayage est choisi parmi l'argon, l'hydrogène, l'azote et leurs mélanges.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le traitement thermique de la bande (3) est réalisé à une vitesse  $V_1$  supérieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$ , une température  $T$  comprise entre  $1050$  et  $1150^{\circ}\text{C}$ , un temps de maintien  $M$  compris entre  $1$  s et  $120$  s, et un refroidissement de ladite bande (3) à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $10^{\circ}\text{C/s}$  jusqu'à une température inférieure ou égale à  $200^{\circ}\text{C}$ .



6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement thermique de la bande (3) est réalisé à l'aide d'un dispositif à induction.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le traitement thermique de la bande (3) est réalisé à l'aide d'un dispositif à résistance.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution de décapage est choisie parmi les solutions aqueuses comprenant de l'acide nitrique, de l'acide fluorhydrique et/ou de l'acide sulfurique.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution de décapage est choisie parmi les solutions aqueuses comprenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique, et les solutions aqueuses comprenant de l'acide fluorhydrique et des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ .
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution de décapage est une solution aqueuse comprenant 10 à 80 g/l d'acide fluorhydrique, et 60 à 140 g/l d'acide nitrique.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisée en ce que la solution de décapage est une solution aqueuse comprenant 30 à 50 g/l d'acide fluorhydrique, et 80 à 120 g/l d'acide nitrique.
12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution de décapage est une solution aqueuse comprenant 5 à 100 g/l d'acide fluorhydrique, et 1 à 150 g/l d'ions ferriques.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la solution de décapage est une solution aqueuse comprenant 30 à 80 g/l d'acide fluorhydrique, et 30 à 50 g/l d'ions ferriques.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que pour décaper la bande en acier inoxydable austénitique (3), ladite bande est aspergée par la solution de décapage.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que pour décaper la bande en acier inoxydable austénitique (3), ladite bande (3) est plongée dans un bain de décapage contenant ladite solution de décapage.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la température de la solution de décapage est comprise entre 20 et 100°C.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la température  
5 de la solution de décapage est comprise entre 50 et 80°C.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le temps de contact de la bande avec la solution de décapage est compris entre 10 s et 2 min.

1/3

**Fig. 1**

2/3

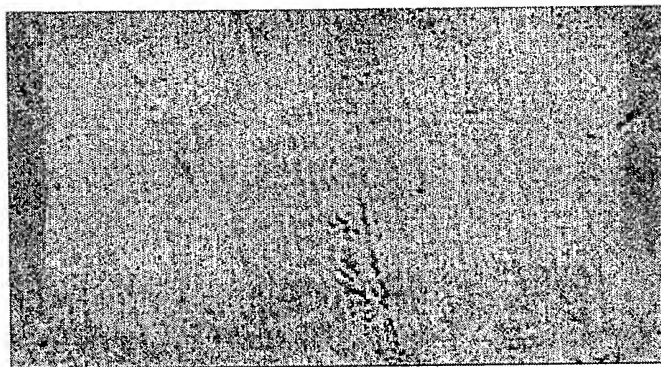


Figure 2

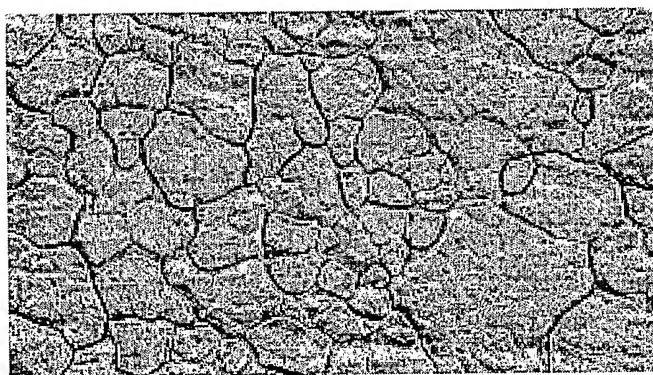


Figure 3

3/3

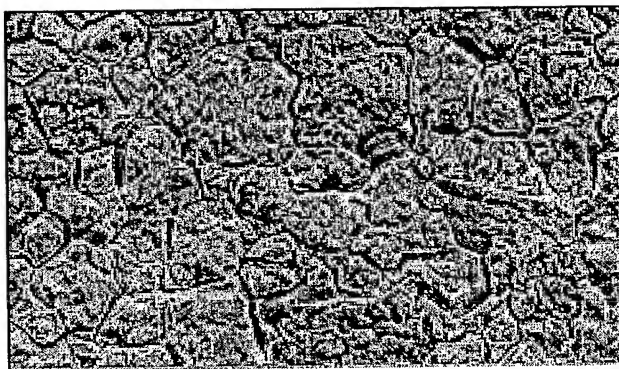


Figure 4

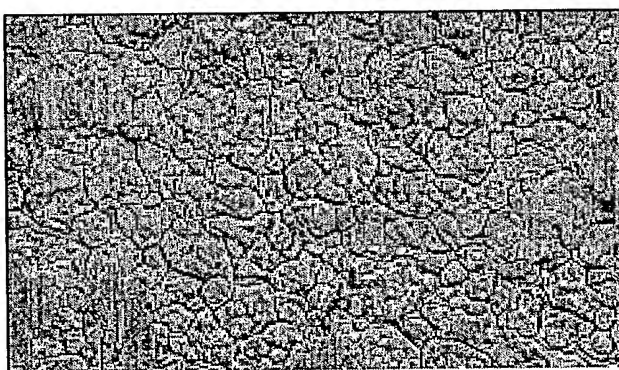


Figure 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000556

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B21B45/06 C21D9/52 C21D1/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B21B C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0071, no. 14 (C-166), 18 May 1983 (1983-05-18) -& JP 58 034180 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK; others: 01), 28 February 1983 (1983-02-28) abstract figure 2	1-18
Y	GB 1 109 844 A (YAWATA IRON & STEEL CO) 18 April 1968 (1968-04-18) page 3, line 8 - line 34	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) -& JP 10 280087 A (NIPPON STEEL CORP), 20 October 1998 (1998-10-20) abstract	1-18
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2005

Date of mailing of the international search report

04/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patton, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000556

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 820 704 A (MALINGRIAUX JEAN-PIERRE ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) the whole document -----	1-18
A	US 2 955 062 A (CONLEY JOHN E ET AL) 4 October 1960 (1960-10-04) the whole document -----	1-18
A	US 5 851 304 A (LAUVERGNE MARTINE ET AL) 22 December 1998 (1998-12-22) the whole document -----	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0082, no. 66 (C-255), 6 December 1984 (1984-12-06) -& JP 59 140390 A (SHIN NIPPON SEITETSU KK), 11 August 1984 (1984-08-11) abstract -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000556

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 58034180	A	28-02-1983	NONE	
GB 1109844	A	18-04-1968	DE 1458965 A1 FR 1430828 A	30-04-1969 04-03-1966
JP 10280087	A	20-10-1998	JP 3448454 B2	22-09-2003
US 5820704	A	13-10-1998	FR 2740061 A1 AT 211662 T AU 716533 B2 AU 7031196 A BR 9605201 A CA 2188315 A1 CN 1156065 A ,C DE 69618414 D1 DE 69618414 T2 DK 769333 T3 EP 0769333 A1 ES 2170214 T3 JP 9122710 A PT 769333 T TW 438635 B ZA 9608722 A	25-04-1997 15-01-2002 24-02-2000 24-04-1997 21-07-1998 20-04-1997 06-08-1997 14-02-2002 29-08-2002 22-04-2002 23-04-1997 01-08-2002 13-05-1997 28-06-2002 07-06-2001 16-04-1998
US 2955062	A	04-10-1960	NONE	
US 5851304	A	22-12-1998	FR 2745301 A1 AT 201057 T AU 711782 B2 AU 1488497 A BR 9701076 A CA 2198631 A1 CN 1168823 A ,C DE 69704732 D1 DE 69704732 T2 EP 0792949 A1 ES 2156344 T3 JP 10001791 A TW 517099 B US 5992196 A ZA 9701647 A	29-08-1997 15-05-2001 21-10-1999 11-09-1997 01-09-1998 27-08-1997 31-12-1997 13-06-2001 13-09-2001 03-09-1997 16-06-2001 06-01-1998 11-01-2003 30-11-1999 26-08-1998
JP 59140390	A	11-08-1984	JP 1399973 C JP 62004473 B	28-09-1987 30-01-1987



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000556

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B21B45/06 C21D9/52 C21D1/74

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B21B C21D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0071, no. 14 (C-166), 18 mai 1983 (1983-05-18) -& JP 58 034180 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK; others: 01), 28 février 1983 (1983-02-28) abrégé figure 2	1-18
Y	----- GB 1 109 844 A (YAWATA IRON & STEEL CO) 18 avril 1968 (1968-04-18) page 3, ligne 8 - ligne 34	1-18
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 janvier 1999 (1999-01-29) -& JP 10 280087 A (NIPPON STEEL CORP), 20 octobre 1998 (1998-10-20) abrégé ----- -/-	1-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Patton, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/000556

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 820 704 A (MALINGRIAUX JEAN-PIERRE ET AL) 13 octobre 1998 (1998-10-13) le document en entier -----	1-18
A	US 2 955 062 A (CONLEY JOHN E ET AL) 4 octobre 1960 (1960-10-04) le document en entier -----	1-18
A	US 5 851 304 A (LAUVERGNE MARTINE ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) le document en entier -----	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0082, no. 66 (C-255), 6 décembre 1984 (1984-12-06) -& JP 59 140390 A (SHIN NIPPON SEITETSU KK), 11 août 1984 (1984-08-11) abrégé -----	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000556

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 58034180	A	28-02-1983	AUCUN	
GB 1109844	A	18-04-1968	DE 1458965 A1 FR 1430828 A	30-04-1969 04-03-1966
JP 10280087	A	20-10-1998	JP 3448454 B2	22-09-2003
US 5820704	A	13-10-1998	FR 2740061 A1 AT 211662 T AU 716533 B2 AU 7031196 A BR 9605201 A CA 2188315 A1 CN 1156065 A ,C DE 69618414 D1 DE 69618414 T2 DK 769333 T3 EP 0769333 A1 ES 2170214 T3 JP 9122710 A PT 769333 T TW 438635 B ZA 9608722 A	25-04-1997 15-01-2002 24-02-2000 24-04-1997 21-07-1998 20-04-1997 06-08-1997 14-02-2002 29-08-2002 22-04-2002 23-04-1997 01-08-2002 13-05-1997 28-06-2002 07-06-2001 16-04-1998
US 2955062	A	04-10-1960	AUCUN	
US 5851304	A	22-12-1998	FR 2745301 A1 AT 201057 T AU 711782 B2 AU 1488497 A BR 9701076 A CA 2198631 A1 CN 1168823 A ,C DE 69704732 D1 DE 69704732 T2 EP 0792949 A1 ES 2156344 T3 JP 10001791 A TW 517099 B US 5992196 A ZA 9701647 A	29-08-1997 15-05-2001 21-10-1999 11-09-1997 01-09-1998 27-08-1997 31-12-1997 13-06-2001 13-09-2001 03-09-1997 16-06-2001 06-01-1998 11-01-2003 30-11-1999 26-08-1998
JP 59140390	A	11-08-1984	JP 1399973 C JP 62004473 B	28-09-1987 30-01-1987